

54963

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PCT/EP2004 / 011258

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



RECD 19 OCT 2004
WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 48 625.9

Anmeldetag: 15. Oktober 2003

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Katalysatorschüttungen mit an den äußereren Reibungsflächen abgerundeten katalytisch inaktiven Formkörpern

IPC: B 01 J 35/02

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 16. Juli 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Kahle

49161
200
DPA

Patentansprüche

1. Katalysatorschüttung enthaltend eine physikalische Mischung von katalytisch aktiven und katalytisch inaktiven Formkörpern, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch inaktiven Formkörper an den äußeren Reibungsflächen abgerundete Kanten aufweisen.
2. Katalysatorschüttung enthaltend eine physikalische Mischung von katalytisch aktiven und katalytisch inaktiven Formkörpern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktiven Formkörper an den äußeren Reibungsflächen abgerundete Kanten aufweisen.
3. Katalytisch inaktive Formkörper, dadurch gekennzeichnet, dass diese an den äußeren Reibungsflächen abgerundete Kanten aufweisen.
4. Verfahren zur Verdünnung katalytisch aktiver Formkörper in Katalysatorschüttungen, dadurch gekennzeichnet, dass man physikalische Mischungen mit katalytisch inaktiven Formkörpern herstellt.
5. Verwendung von katalytisch inaktiven Formkörpern mit abgerundeten Kanten der äußeren Reibungsflächen in physikalischen Mischungen mit katalytisch aktiven Formkörpern in Katalysatorschüttungen.
6. Verwendung der Katalysatorschüttungen nach Anspruch 5 in heterogen-katalysierten Festbettverfahren.
7. Verwendung der Katalysatorschüttungen nach Anspruch 5 in exothermen Gasphasenverfahren.
8. Verwendung der Katalysatorschüttungen nach Anspruch 5 bei Verfahren zur Oxichlorierung von Ethylen zu Ethylendichlorid, bei der Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor (Deacon-Prozess), bei der Oxidation von Methanol zu Formaldehyd (Formox®-Prozess), bei der Oxidation von o-Xylool oder Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid, der Oxidation von Butan, Butenen, Butadien oder Benzol zu Maleinsäureanhydrid oder der Oxidation von Propan oder Propen zu Acrolein oder Acrylsäure.

Katalysatorschüttungen mit an den äußereren Reibungsflächen abgerundeten katalytisch inaktiven Formkörpern

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Katalysatorschüttungen enthaltend eine physikalische Mischung von katalytisch aktiven und katalytisch inaktiven Formkörpern, wobei die katalytisch inaktiven Formkörper an den äußereren Reibungsflächen abgerundete Kanten aufweisen.

10

Aus der EP-A-60 317 sind zylinderförmige Formkörper aus Graphit zur Verdünnung von Katalysatorbetten in Verfahren zur Oxichlorierung von Ethylen zu Ethylendichlorid bekannt.

15

Aus der US-A-5,202,511 sind Formkörper aus Aluminiumoxid, die ggf. mit einer Alkalikomponente getränkt sind, zur Verdünnung von Katalysatorbetten in Verfahren zur Oxichlorierung von Ethylen zu Ethylendichlorid bekannt.

20

Aus der EP-A-1 020 222 ist Kupfer in Form scharfkantiger Formkörper wie einfacher Hohlzylinder oder Triloben als Inertmaterial zur Verdünnung von Katalysatorbetten in exothermen Festbettverfahren bekannt.

25

Die hierbei eingesetzten Formkörper aus Graphit bzw. Aluminiumoxid haben den Nachteil, dass im Laufe der Synthese mechanischer Abrieb entsteht, der zu Druckverlusten führt.

30

Bei Katalysatorformkörpern, die deutlich geringere mechanische Stabilität als die Formkörper des Verdünnungsmaterials aufweisen, besteht insbesondere die Gefahr, dass die Katalysatorformkörper durch die katalytisch inerten Formkörper beschädigt werden, so dass es zu einem erhöhten Druckverlust entlang der Katalysatorschüttung und einem Verlust an katalytischer Aktivität kommt.

35

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den zuvor genannten Nachteilen abzuheften.

Dergemäß wurden neue Katalysatorschüttungen enthaltend eine physikalische Mischung von katalytisch aktiven und katalytisch inaktiven Formkörpern gefunden, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass die katalytisch inaktiven Formkörper an den äußereren Reibungsflächen abgerundete Kanten aufweisen.

40

Die erfindungsgemäßen Katalysatorschüttungen können wie folgt hergestellt werden:

An den Reibungsflächen abgerundete katalytisch inaktive Formkörper können mit katalytisch aktiven Formkörpern, die bevorzugt an den Reibungsflächen abgerundet

5 sind, als physikalische Mischungen in Katalysatorschüttung eingesetzt werden.

Physikalische Mischungen sind mechanisch innig vermischt katalytisch aktive und katalytisch inaktive Formkörper.

10 Die an den Reibungsflächen abgerundeten katalytisch aktiven bzw. inaktiven Formkörper können in geeigneten Verformungs- oder Presswerkzeugen, bevorzugt Tablettenpressen, hergestellt werden.

15 Das Mischungsverhältnis von katalytisch aktiven Formkörpern zu katalytisch inaktiven Formkörpern kann in weiten Grenzen variiert werden und liegt in der Regel im Gewichtsverhältnis von 0,001:1 bis 10000:1, bevorzugt 0,1:1 bis 100:1, besonders bevorzugt 0,5:1 bis 10:1, insbesondere 0,8:1 bis 3:1.

Zwar besitzen Kugeln ebenfalls keine scharfen Kanten, zeigen dafür jedoch in der

20 Regel einen zu hohen Druckverlust.

Formkörper im Sinne der Erfindung sind alle bekannten Formkörper mit Ausnahme von Kugeln. Als Formkörper eignen sich beispielsweise Vollzylinder, Doughnuts, Sättel, Triloben oder Ringtabletten, bevorzugt Vollzylinder oder Ringtabletten, besonders bevorzugt Ringtabletten.

25 Die katalytisch aktiven bzw. inaktiven Formkörper können Kanten, auch scharfe Kanten aufweisen, die sich nicht auf den Reibungsflächen befinden, also in das Innere des jeweiligen Formkörpers gerichtet sind. Beispielsweise können erfindungsgemäß geformte Ringtabletten zum äußeren Rand hin abgerundete Flächen, z.B. Stirnflächen, zum Rand der Innenbohrung hin jedoch scharfe Kanten aufweisen. Bevorzugt werden jedoch Formkörper, die nur abgerundete Kanten (also keinerlei scharfe Kanten) aufweisen.

30 Die katalytisch aktiven bzw. inaktiven Formkörper können gleiche, ähnliche oder verschiedene Geometrien haben. Auch Mischungen von verschiedenen Geometrien sowohl bei den katalytisch aktiven als auch bei den katalytisch inaktiven Formkörpern ist möglich, bevorzugt haben die katalytisch inaktiven Formkörper die gleiche oder eine ähnliche Geometrie wie die katalytisch aktiven Formkörper, besonders bevorzugt sind

35 Ringtabletten mit abgerundeten Stirnflächen. Ganz besonders bevorzugt werden Ring-

tabletten, bei denen die Stirnflächen sowohl zum äußeren Rand als auch zum Rand der Innenbohrung hin abgerundet sind. Auch Ringtabletten mit einer sogenannten doughnut-artigen Form sind geeignet.

5 Solche Ringtabletten mit abgerundeten Stirnflächen oder in „doughnut“-Form sind als Katalysatoren oder Katalysatorträger bekannt (EP-A-184 790, EP-A-1 052 018, US-B-6,518,220).

Katalytisch inaktive Formkörper sind solche Formkörper, deren katalytisch Aktivität

10 0 bis 15 % , bevorzugt 0 bis 10 %, besonders bevorzugt 0 bis 5 %, insbesondere 0 bis 2 % der katalytischen Aktivität der katalytisch aktiven Formkörper beträgt.

Insbesondere sollten die katalytisch inaktiven auch möglichst inaktiv hinsichtlich der Katalyse etwaiger Nebenreaktionen sein, so dass die Gesamtselektivität des Verfahrens optimiert ist.

Als Materialien für katalytisch inaktive Formkörper eignen sich (je nach den Rahmenbedingungen des Verfahrens) beispielsweise Graphit, Aluminiumoxid, Steatit, Siliciumoxid oder Glas, bevorzugt Aluminiumoxid oder Steatit. Als Aluminiumoxide werden

20 insbesondere γ -, δ -, θ oder α -Aluminiumoxid oder Mischungen dieser Aluminiumoxide verwendet. Bevorzugt werden Materialien mit geringer BET-Oberfläche von 0,01 bis 200 m²/g, bevorzugt 0,1 bis 150 m²/g, besonders bevorzugt 0,2 bis 120 m²/g. Solche Materialien können beispielsweise durch eine Calcinierung erhalten werden. Dem Material können auch Zusätze zur weiteren Inertisierung zugesetzt werden. Beispielsweise können die Formkörper mit wässrigen Alkaliverbindungen wie NaCl, KCl, bevorzugt wässrigen Alkaliverbindungen mit flüchtigem Anion wie Lithiumcarbonat, Lithiumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, getränkt und anschließend bei Temperaturen von 100 bis 1200°C, bevorzugt 120 bis 1000°C, besonders bevorzugt 150 bis 700°C getrocknet werden.

Die katalytisch inaktiven Formkörper können in beliebigen heterogen-katalysierten Festbettverfahren eingesetzt werden, bevorzugt in exothermen Gasphasenverfahren, insbesondere bei Verfahren zur Oxichlorierung von Ethylen zu Ethylendichlorid, bei der Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor (Deacon-Prozess), bei der Oxidation von Methanol zu Formaldehyd (Formox®-Prozess), bei der Oxidation von o-Xylool oder Naphtholin zu Phthalsäureanhydrid, bei der Oxidation von Butan, Butenen, Butadien oder enzol zu Maleinsäureanhydrid oder bei der Oxidation von Propan oder Propen zu crolein oder Acrylsäure.

Als katalytisch aktive Massen zur Oxichlorierung von Ethylen zu Ethylendichlorid eignen sich alle hierfür bekannten katalytisch aktiven Massen beispielsweise Kupferchlorid auf AL₂O₃-Trägern sowie solche, die aus WO-A-99/48606 bekannt sind.

- 5 Als katalytisch aktive Massen zur Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor (Deacon-Prozess) eignen sich alle hierfür bekannten katalytisch aktiven Massen, beispielsweise Kupferchlorid, Chromoxid, Rutheniumverbindungen, sowie solche, die aus EP-A-743 277 bekannt sind.
- 10 Als katalytisch aktive Massen zur Oxidation von Methanol zu Formaldehyd (Formox®-Prozess) eignen sich alle hierfür bekannten katalytisch aktiven Massen, beispielsweise Eisenmolybdate, sowie solche, die aus US 3,716,495 bekannt sind.
- 15 Als katalytisch aktive Massen zur Oxidation von o-Xylool oder Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid eignen sich alle hierfür bekannten katalytisch aktiven Massen beispielsweise Vanadiumpentoxid oder Vanadium/Titan-Oxide, z.B solche, die aus DE-A-2 510 994 oder WO-A-00/12214 bekannt sind.
- 20 Als katalytisch aktive Massen zur Oxidation von Butan, Butenen, Butadien oder Benzol zu Maleinsäureanhydrid eignen sich alle hierfür bekannten katalytisch aktiven Massen beispielsweise Phosphor/Vanadium-Mischoxide, z.B. solche, die aus US 3,293,268 bekannt sind.
- 25 Als katalytisch aktive Massen zur Oxidation von Propan oder Propen zu Acrolein oder Acrylsäure eignen sich alle hierfür bekannten katalytisch aktiven Massen beispielsweise Multimetallocidmassen, z.B. solche, die aus EP-A-608 838, US 3,475,488 oder EP-A-575 897 bekannt sind.

Katalysatorschüttungen mit an den äußeren Reibungsflächen abgerundeten katalytisch inaktiven Formkörpern

Zusammenfassung

5

Neue Katalysatorschüttungen enthaltend eine physikalische Mischung von katalytisch aktiven und katalytisch inaktiven Formkörpern, indem die katalytisch inaktiven Formkörper an den äußeren Reibungsflächen abgerundete Kanten aufweisen.